

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-000366

(43)Date of publication of application : 05.01.1988

(51)Int.Cl.

C09B 67/50

G03G 5/06

(21)Application number : 61-143445

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD
WAKO PURE CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.06.1986

(72)Inventor : TAKAGISHI IWAO

(54) CRYSTALLINE OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain selectively the title compd. in the form of pure type C crystal, by condensing o-phthalodinitrile with TiCl_4 in an org. solvent, separating the org. solvent at a specified temp. and hydrolyzing the condensate.

CONSTITUTION: o-Phthalodinitrile (A) is condensed with TiCl_4 (B) in a molar ratio of A to B of 4:1 in an org. solvent (C) having a b.p. of not lower than 170°C (e.g., α -chloronaphthalene) in an amount of 2W15 times that of the component A at $170\text{W}300^\circ\text{C}$, pref. $170\text{W}250^\circ\text{C}$ to obtain a condensate. The condensate is separated from the component C at 100°C or lower and then treated with an excess of hot water at 50°C or higher, pref. $70\text{W}100^\circ\text{C}$ until a pH of 5W7 is obtd. to hydrolyze it. If desired, the hydrolyzate is heat-treated to obtain the title compd. having intense diffraction peaks at angles of diffraction of 7.0° , 15.6° , 23.4° and 25.5° ($2\theta, \pm 0.2^\circ$) in the powder X-ray diffraction spectrum.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-366

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月5日

C 09 B 67/50
G 03 G 5/06

3 0 2

7433-4H
7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 結晶型オキシチタニウムフタロシアニン及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-143445

⑰ 出 願 昭61(1986)6月19日

⑱ 発 明 者 高 岸 岩 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 出 願 人 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市東区道修町3丁目10番地

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

ることを特徴とする、オキシチタニウムフタロシアニンの製造方法。

1 発明の名称

結晶型オキシチタニウムフタロシアニン及びその製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) 粉末X線回折スペクトルにおいて、回折角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.0° 、 15.6° 、 23.4° 、 25.5° に強い回折ピークを有することを特徴とする結晶型オキシチタニウムフタロシアニン。
- (2) 有機溶媒中、 $170 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度でオ-フタロジニトリルと四塩化チタンを縮合し、次いで加水分解してオキシチタニウムフタロシアニンを製造する方法において、縮合後縮合物と有機溶媒を 100°C 以下の温度で分離することによつて、粉末X線回折スペクトルにおいて、回折角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.0° 、 15.6° 、 23.4° 、 25.5° に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを得

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特定の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニン及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術と発明が解決しようとする問題点)

フタロシアニン類は、塗料、印刷インキ、樹脂の着色・触媒或は電子材料として有用な化合物であり、殊に電子写真感光体用材料として近年盛んに用いられるようになった。

本発明者等は、オキシチタニウムフタロシアニンの製造方法について詳細に検討した結果、製造条件の微妙な違いによつて3種の結晶型(以下夫々「A型」、「B型」及び「C型」という)が生成することを確認した。夫々の粉末X線回折図を図-1、図-2及び図-3に示す。

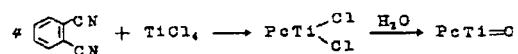
A型は回折角(2θ) 9.3° 、 26.3° に、B型は 7.6° 、 28.6° に、C型は 7.0° 、 15.6° 、

23.4°, 25.5°に夫々特徴的な回折ピークを有する。

上記3種の結晶は通常混合物として得られることが多いが、夫々物性が異なるために、混合物のまま用いると物性の不安定性に由来する種々のトラブルが起こり易い。従つて、その製造に際しては純粋な結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを取得するのが望ましいことは言うまでもない。

例えば、オキシチタニウムフタロシアニンは、その使用形態として各種のポリマーや溶媒等に分散させた後、塗布、乾燥を経て製品化する場合が多い。併しながら、その結晶型の相異によつてポリマーや溶媒等との相互作用が異なるために、結晶型の異なつたものの混合物を用いると、分散性が障害されたり、物性が不安定になることが多い。このような欠点を排除するためには、純粋な結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを製造する必要がある。その製造法の開発が強く望まれている所以である。

一般的に、オキシチタニウムフタロシアニンは、有機溶媒中170〜300℃の温度で、ローフタロジニトリルと四塩化チタンとの縮合反応によつて生成するジクロロチタニウムフタロシアニンを熱分解し、次いで加水分解することによつて製造される。



本発明者らは、上記縮合反応後の縮合物（ジクロロチタニウムフタロシアニン）と反応溶媒の分離条件に着目し、詳細な検討を行なつた。その結果、両者を分離する際の温度がオキシチタニウムフタロシアニンの結晶型を左右する重要な因子であることを見出した。

即ち、縮合物と反応溶媒の分離を100℃以下の温度で行なうことにより、純粋なα型結晶が選択的に且つ容易に得られることを見出した。該分離温度が100℃以上の場合は、A型又はB型或はそれらの混合物が得られ、本発明の目的は達成されない。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、純粋なα型結晶を得るべく鋭意検討を重ねた結果、或る特定の条件下ではオキシチタニウムフタロシアニンのα型結晶のみが選択的に生成することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は粉末X線回折スペクトルにおいて、回折角(2θ±0.2°)7.0°, 15.6°, 23.4°, 25.5°に強い回折ピークを有することを特徴とする結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび有機溶媒中、170〜300℃の温度でローフタロジニトリルと四塩化チタンを縮合し、次いで加水分解してオキシチタニウムフタロシアニンを製造する方法において、縮合後縮合物と有機溶媒を100℃以下の温度で分離することによつて該オキシチタニウムフタロシアニンを得ることを特徴とする、オキシチタニウムフタロシアニンの製造方法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

縮合物と反応溶媒の分離温度は100℃以下であれば任意に選択できるが、好ましくは20〜70℃の範囲である。分離温度が低過ぎると反応液の粘度が高くなり、分離操作が難かしくなるので避けるのが望ましい。又、分離方法としては、伊過法、遠心分離法、沈降法等のいずれも採用可能である。

縮合反応温度は170〜300℃の範囲であれば任意に選択できるが、好ましくは170〜250℃の範囲である。反応温度が低過ぎると反応に長時間を要するので実用的でない。又、反応温度が高過ぎると、反応溶媒や生成物が分解する恐れがあるので、300℃以上の温度は避けるのが望ましい。

ローフタロジニトリルと四塩化チタンの仕込モル比は任意に選択できるが、4:1の仕込モル比が好適である。4:1以外の仕込モル比でも本発明の目的は達せられるが、収率の低下、未反応原料の回収等不利な面が多くなるので避けるのが望ましい。

縮合反応に用いられる有機溶媒は任意に選択できるが、沸点が 170°C 以上のものから選ぶのが好ましい。例えば α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -ブロモナフタレン、 α -メチルナフタレン、 α -メトキシナフタレン等のナフタレン類、ジフェニルエーテル、 $4,4'$ -ジクロロジフェニルエーテル、 $3,3'$ -ジメチルジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル類、ジフェニルメタン、 $4,4'$ -ジメチルジフェニルメタン、 $3,3'$ -ジクロロジフェニルメタン等のジフェニルメタン類等が挙げられる。沸点が 170°C 以下の溶媒、例えばトルエン、クロロベンゼン、エチルベンゼン等を用いることもできるが、この場合は加圧下で反応する必要がある、反応装置や操作等が煩雑になるので、上記のような沸点が 170°C 以上の有機溶媒が好ましい。

有機溶媒の使用量は、 α -フタロジニトリルに対して $2 \sim 5$ 倍量、好ましくは $3 \sim 10$ 倍量から選ばれる。この範囲より少ないと反応液

が粘稠になり、均一な混合撹拌が困難になる。又、この範囲より多くても反応は順調に進行するが、単位容積当りの収量が少なくなるので経済的でない。

ジクロロチタニウムフタロシアニンの加水分解は常法に従い、過剰量の水を用いて熱水処理によつて行なう。熱水処理は $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ になるまで繰返して行なうのが好ましい。更に好ましくは、熱水処理後キノリン、 α -クロロナフタレン、 N -メチルピロリドン等の有機溶剤中で加熱処理する。この処理はオキシチタニウムフタロシアニンの結晶化度を高める効果があり、純度の向上にも役立つ。

熱水処理温度は任意に選ぶことができるが、好ましくは 50°C 以上、更に好ましくは $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ばれる。 50°C 以下では加水分解速度が小さく、反応の完結に要する時間が長くなる。又、オキシチタニウムフタロシアニンとの親和性を高めるために、 $C_1 \sim C_4$ の低級アルコールを少量添加するのも有効である。

〔実施例〕

以下に実施例、比較例、応用例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

温度計、撹拌器、還流冷却器を備えた 1L の反応フラスコに、 α -クロロナフタレン 600ml 、 α -フタロジニトリル 9.2g (0.718mol)及び四塩化チタン 20ml (0.182mol)を仕込み、撹拌下油浴上で 200°C まで昇温した。 200°C で 3 時間反応した後、 50°C まで冷却して戸過した。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンの湿ケーキを α -クロロナフタレン 400ml で洗浄し、次いでメタノール 800ml を加えて撹拌下 60°C で 2 時間懸洗し、ケーキを戸別した。更に脱イオン水 800ml を加えて 90°C に昇温し、撹拌下同温度で 2 時間熱懸洗後ケーキを戸別して(この操作を 2 回繰返す)、オキシチタニウムフタロシアニンの湿ケーキを得た。

次いでこの湿ケーキに N -メチルピロリドン

700ml を加えて、撹拌下 150°C で 2 時間懸洗した後、ケーキを戸別した(この操作を 2 回繰返す)。得られた湿ケーキにメタノール 800ml を加えて、撹拌下 60°C で 2 時間懸洗した後ケーキを戸別し、乾燥した結果、精オキシチタニウムフタロシアニン 7.8g (収率 75%)を得た。このものの粉末X線回折パターンは図1に一致し、 C 型結晶であることが確認された。

又、元素分析値は次の通りであつた。

	C	H	N	Cl
理論値(%)	66.68	2.80	19.44	0
実測値(%)	66.51	2.71	19.33	2.58

実施例 2~4

縮合反応後の戸過温度及び縮合反応溶媒を変えた以外は、実施例1と同様に実施した結果を次表に示す。

実施例 No.	縮合反応原料	炉過温度 ℃	PcTi=O 収 量 g	PcTi=O の結晶型
2	α-クロロナフタレン	100	78	0
3	"	20	80	0
4	α-メチルナフタレン	50	77	0

比較例

縮合反応後の炉過を130℃の温度で行なった以外は、実施例1と同様にしてオキシチタニウムフタロシアニンを製造した。収量は75g、結晶型はA型とB型の混合物であつた。このものの粉末X線回折図を図-4に示す。

応用例(電子写真感光体)

実施例1で製造したオキシチタニウムフタロシアニンのC型結晶0.4gとポリビニルブチラール0.2gを4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン30gと共にサンドグラインダーで分散し、この分散液をポリエステルフィルム上に蒸着したアルミ蒸着層の上にフィルムアプリケーションにより塗布、乾燥して電荷発生層を形

成した。塗布膜厚は0.3g/m²である。

この電荷発生層の上に、N-メチル-3-カルバゾールカルバニルデヒドジフェニルヒドラゾン70部とp-ニトロベンゾイルオキシベンザルマロノニトリル2部及びポリカーボネート樹脂(三菱化成工業社製ノバレックス7025A)100部からなる膜厚17μmの電荷移動層を積層し、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

この感光体の感度として半波露光量(E_{1/2})を静電複写紙試験装置(川口電機製作所製モデルSP-428)により測定した。即ち、暗所でコロナ電流が22μAになるように設定した印加電圧によるコロナ放電により、感光体を負帯電し、次いで5luxの照度の白色光により露光し、表面電位が-450Vから-225Vに半減するに要する露光量(E_{1/2})を求めたところ、1.14lux·secであつた。この時の感光体の帯電圧(初期の表面電位)は-480V、暗減衰は41V/sec、露光10秒後の表面電位(残留

電位)は-28Vであつた。

以上の如く、本発明の方法によつて製造したオキシチタニウムフタロシアニンのC型結晶は、優れた電子写真特性を有しており、特に半導体レーザー用感光体として有用である。

4 図面の簡単な説明

図-1はオキシチタニウムフタロシアニンのA型結晶の粉末X線回折図であり、回折角(2θ)9.3°、26.3°に特徴的な強い回折ピークを有する。

図-2はオキシチタニウムフタロシアニンのB型結晶の粉末X線回折図であり、回折角(2θ)7.6°、28.6°に特徴的な強い回折ピークを有する。

図-3はオキシチタニウムフタロシアニンのC型結晶の粉末X線回折図であり、回折角(2θ)7.0°、15.6°に特徴的な強い回折ピークを有する。

図-4は比較例で得られたオキシチタニウムフタロシアニンの粉末X線回折図であり、A型

結晶とB型結晶の混合物である。回折角(2θ)7.6°、9.3°、26.3°、28.6°に、A型及びB型結晶の特徴的な回折ピークを有する。

出願人 三菱化成工業株式会社

ほか1名

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名

図-1

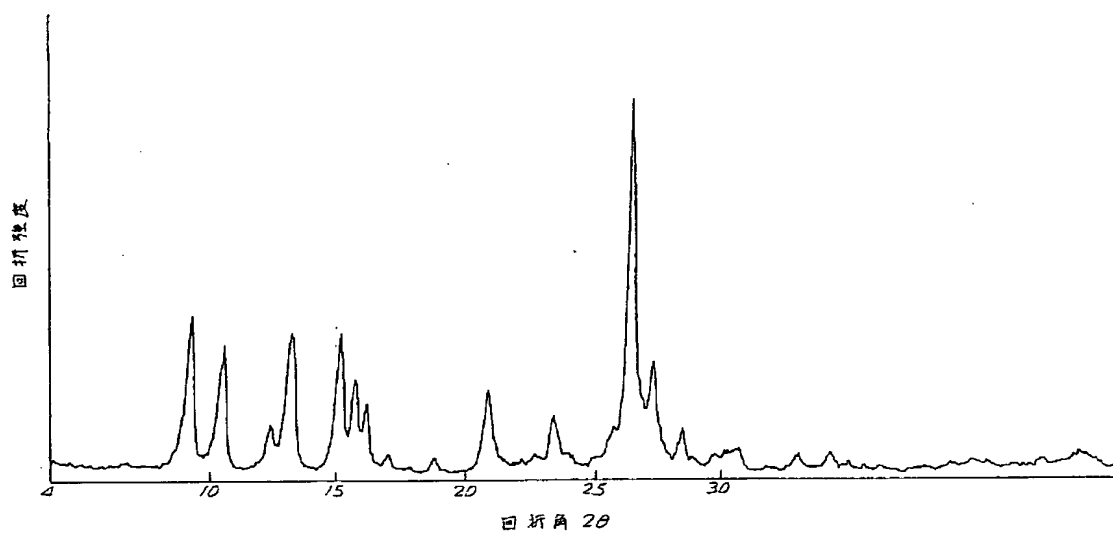


図-2

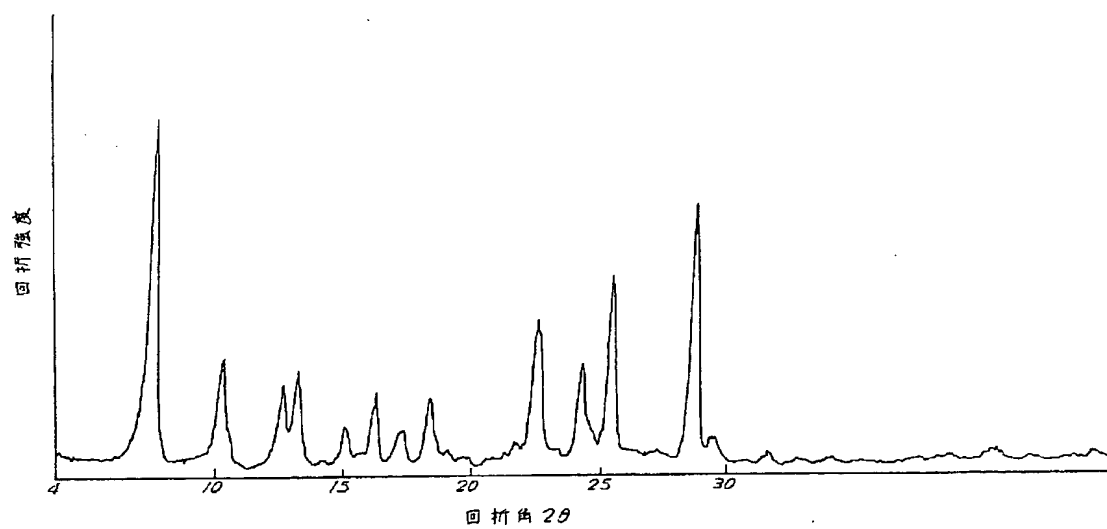


図-3

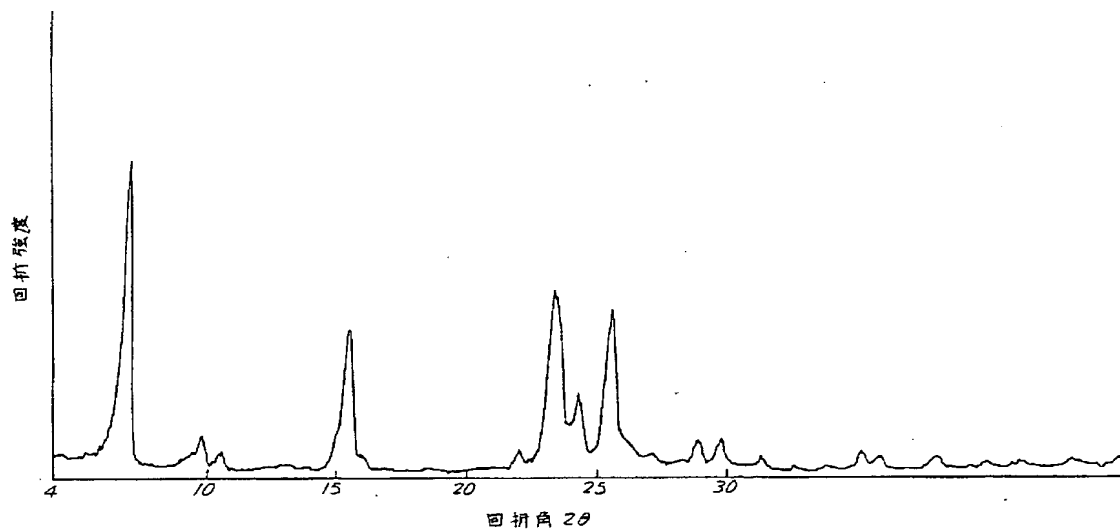


図-4

